UEBER DIE

BESTIMMUNG DES DIFFUSIONSCOEFFICIENTEN NACH DER ELECTROLYTISCHEN METHODE VON H. F. WEBER.

INAUGURAL-DISSERTATION

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT (II. SECTION)

DER

KGL. LUDWIGS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 10. NOVEMBER 1897

VON

WILHELM SEITZ.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1897.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

I. Einleitung.

Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Diffusionscoefficienten von den ersten Versuchen Fick's an bis jetzt leiden ziemlich alle an dem Uebelstande, dass eine Versuchsreihe mindestens einen oder mehrere Tage in Anspruch nimmt, einen Zeitraum, in dem es unmöglich ist, die Temperatur einigermaassen constant zu halten, was doch die Grundbedingung einer genauen Bestimmung ist. Ferner konnte man theilweise Bestrahlung, welche Strömungen hervorruft, und Erschütterungen kaum vermeiden.

Diese störenden Momente scheinen nun in vollkommenstem Maasse bei der im Jahre 1879 von H. F. Weber[1]) ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung des Diffusionscoefficienten des Zinksulfats beseitigt zu sein.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Lommel und Hrn. Prof. Graetz habe ich versucht, diese Methode einer genauen Prüfung zu unterwerfen und sie womöglich auch auf andere Salze anzuwenden.

Durch eine ungefähr 0,5 mm dicke, horizontale Schicht Zinksulfatlösung, welche oben und unten durch amalgamierte Zinkplatten begrenzt ist, wird von unten nach oben ein galvanischer Strom geschickt, wodurch an der unteren Platte die Lösung concentrierter, an der oberen verdünnter wird. Diese Concentrationsdifferenz bedingt selbst wieder eine electromotorische Kraft, aus deren Abnahme, nachdem der primäre Strom entfernt ist, hinwiederum der Fortgang der Diffusion beobachtet und der Diffusionscoefficient berechnet werden kann.

Bedeutet s den Ausschlag eines in den Stromkreis dieser Concentrationskette eingeschalteten Galvanometers, L den Abstand der beiden Platten, k den Diffusionscoefficienten, t die

1) H. F. Weber, Wied. Ann. 7. p. 536. 1879.

Zeit von dem Augenblicke an gerechnet, wo der primäre Strom unterbrochen worden, und endlich C eine Constante, so ergiebt sich nach Weber

$$s = Ce^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t}$$

und zur Zeit t'

$$s' = Ce^{-\frac{\pi^2}{L^2} k t'},$$

also

$$k = \frac{L^2 \log \text{nat} \frac{s}{s'}}{\pi^2 (t' - t)}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass t mindestens $1^1/_2$ Stunden beträgt.

Die Diffusion verläuft bei dieser Versuchsanordnung infolge der geringen Dicke L der Schicht so schnell, dass k aus der Beobachtung einer oder weniger Stunden berechnet werden kann. Leider stiess ich bei der Untersuchung dieser äusserst eleganten und scheinbar sehr präcisen Methode auf grosse Schwierigkeiten, welche die Anwendbarkeit derselben nur auf ziemlich wenige Fälle beschränken.

II. Beschreibung der Apparate.

Bei Diffusionsbestimmungen ist vor allem darauf zu achten, *dass die Temperatur möglichst constant erhalten, jede teilweise Bestrahlung und vor allem jede Erschütterung vermieden werde*, da hierdurch der Vorgang der Diffusion beschleunigt wird und die beobachteten Coefficienten zu grosse Werte erhalten. Diesen Anforderungen glaube ich bei meiner Versuchsanordnung aufs Beste genügt zu haben.

Das Plattenpaar, das mit Ausnahme einer kleinen Abänderung, die ich später erwähnen werde, dieselbe Form wie bei Weber hatte, war von einem zweifachen Luftmantel und einem doppelten Wassermantel vollkommen umgeben.

Folgende Zeichnung (Fig. 1) stellt den von mir angewandten Apparat dar.

Das Innerste von vier Blechgefässen (D) enthielt auf einem kleinen Dreifuss waagrecht ruhend die beiden Platten und war eingeschlossen in die Gefässe C, B und A. Auf B, C und D wurden luftdicht die Deckel t, c und d aufgeschraubt, an

welchen Röhren angebracht waren, die einige Centimeter über den Rand von A herausragten. Durch diese werden die Zuleitungsdrähte z und z', sowie das Normalthermometer T in den innersten Raum geführt. Letzteres war so lang, dass man, ohne es herauszuheben, die Temperatur ablesen konnte. Die einzelnen Kessel standen auf Glassäulchen und waren auch von der Seite durch Glasstäbe, die in die Gefässwände eingekittet waren, festgehalten.

Der Zwischenraum zwischen A und B war mit Wasser gefüllt, der zwischen B und C mit Werg, um jegliche Luftströmung zu verhüten, und endlich der zwischen C und D wieder mit Wasser.

Ausserdem wurden die Oeffnungen der Rohre r und r' sorgsam mit Wachs verklebt. Bei einigen Versuchen, welche bei 0° angestellt wurden, befand sich im Zwischenraum BC gestossenes Eis, in DC auf 0° abgekühlte Kochsalzlösung, während der äusserste Kessel mit Tüchern ausgestopft war.

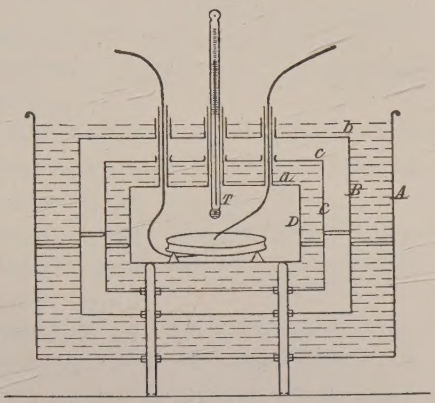


Fig. 1.

Die Isolation war so vorzüglich, dass bei Schwankungen der Zimmertemperatur gegen 2° das innere Thermometer (T) seinen Stand nur um Bruchteile eines Zehntelgrades während eines halben Tages veränderte.

Da ich ausserdem den Apparat vor jedem Versuch mindestens 1 bis 2 Stunden vollständig zusammengestellt stehen liess, *so dürften Störungen, hervorgerufen durch Temperaturdifferenzen in dem Diffusionsgefäss, möglichst vollkommen ausgeschlossen sein.*

Der ganze Apparat stand auf einer Steinplatte, welche direct auf der Grundmauer des Hauses ruht und daher so ziemlich frei von Erschütterungen ist. Um auch Störungen durch Bewegung der Zuleitungsdrähte z und z' zu vermeiden, waren diese mehrfach an einen feststehenden Tisch angeschraubt.

Zur Bestimmung der electromotorischen Kraft, der Concentrationskette verwandte ich ein Edelmann'sches Spiegelgalvanometer mit astatischem Nadelpaar und dem Reductionsfactor $9{,}1 \cdot 10^{-9}$, doch war diese Empfindlichkeit für meine Zwecke zu gross, sodass ich immer noch Widerstand vorschalten musste.

Nur bei den Versuchen 4 und 5 mit Zinksulfat von der Concentration 0,312 und den Versuchen 1 und 2 mit Normalzinksulfatlösung benutzte ich ein gewöhnliches Spiegelgalvanometer vom Reductionsfactor $1{,}90 \cdot 10^{-6}$.

Es wurde wie bei Weber jedesmal für die Dauer einer halben Schwingung in den Stromkreis eingeschaltet.

Den primären oder Ladungsstrom, welcher jedesmal zwei Stunden lang die Lösung durchströmte, maass ich mit einem Siemens'schen Präcisionsmilliampèremeter oder einem kleinen darnach geaichten Dosenampèremeter. Als Stromquelle verwandte ich ein Daniellelement, kleine Schwankungen in der electromotorischen Kraft desselben suchte ich durch Veränderung des Widerstandes im Stromkreise auszugleichen.

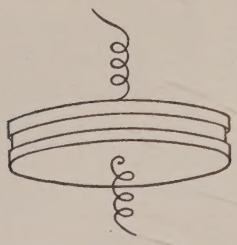


Fig. 2.

Die grösste Schwierigkeit bot mir die Darstellung von reinen, fehlerfreien Metallplatten. Bei Weber bildete die untere Platte, die Anode, den Boden eines niederen kreisrunden Glastroges, während die obere auf drei gleich hohen Stützen aus Hartgummi ruhte. Da diese Klötzchen die Homogenität des Systems stören und da bei dieser Anordnung des Apparates die Kathode notwendig etwas kleiner sein muss, wodurch die Lösung am Rande mit der Luft in Berührung kommt, so zog ich es vor, *die obere Platte direct auf den an die untere angekitteten Glasring zu legen.* Dieser hatte die entsprechende Höhe von ungefähr 0,5 cm und war so sorgfältig geschliffen, dass man den mit der Lösung gefüllten Apparat unbesorgt umwenden durfte.

Es konnte so bald die eine, bald die andere Platte als Anode verwandt werden (Fig. 2).

Den Abstand derselben bestimmte ich, indem ich ein Stückchen Glasrohr so zuschliff, dass es, in den Apparat gelegt, die beiden Electroden eben noch berührte.

Die Länge des Röhrchens maass ich mittels eines Mikrometers. Ich erreichte so eine Genauigkeit von etwa 0,003 cm.

Um das Eindringen der Luft möglichst gut zu vermeiden, wurde der Apparat nach dem Füllen mit Lack zugestrichen. Die Zuleitungsdrähte waren an die Rückseite der Platten angelöthet.

Versuche stellte ich an mit Zink, Cadmium, Silber, Blei, Zinn und Nickel, doch führten nur die mit den beiden ersten Metallen zu brauchbaren Resultaten.

III. Prüfung der Methode an Zinksulfat.

Anfangs arbeitete ich, wie Weber, mit käuflichem Zink, nahm jedoch später absolut reines, wodurch aber die Resultate *nicht* merklich verändert wurden.

Die kreisrunden, genau abgedrehten und polierten Platten hatten einen Radius von 6,5 cm (5,5 cm betrug der innere Radius des Glasringes) und eine Dicke von 1 cm.

Von Zeit zu Zeit, d. h. nach drei bis vier Versuchen, wurden sie mit reinstem, destillirtem Quecksilber frisch amalgamirt.

Unmittelbar vor dem Füllen mit der entsprechenden Salzlösung wurden sie mit einem reinen Tuche fest abgerieben, mit Salzsäure, Wasser und Alkohol gewaschen und dann mit der frisch abgekochten luftfreien Lösung gründlich abgespült oder auch in Aether getaucht und unter der Luftpumpe getrocknet.

Wie schon von verschiedenen Forschern nachgewiesen wurde, zeigen zwei gleiche Electroden, zwischen denen sich eine Salzlösung desselben Metalles befindet, stets eine gewisse Potentialdifferenz, welche zwar durch Kurzschluss der beiden Platten verringert wird, nach längerer Zeit aber wieder zum Vorschein kommt.

Während nun nach Weber amalgamierte Zinkplatten von dieser Eigenschaft frei wären, konnte ich trotz Anwendung der oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln dies nicht erreichen.

Bei meinen in grosser Anzahl angestellten Beobachtungen betrug die Potentialdifferenz — wir wollen sie Anfangspolarisation nennen — für Zink mit Zinksulfat, Zinkformiat oder Zinkacetat stets 1—30 Procent der durch die Concentrationsdifferenz hervorgerufenen.

Selbstverständlich wird hierdurch bei der Berechnung der Wert des Diffusionscoefficienten erheblich beeinflusst.

Wollte man nun die Anfangspolarisation direct als Correction in Rechnung ziehen, so wäre dies absolut unrichtig, da durch den primären Strom die Oberflächenbeschaffenheit der beiden Platten und damit auch jenes störende Moment vollständig verändert wird. Ebensowenig ist es gestattet, diejenige Potentialdifferenz, die noch vorhanden ist, nachdem sich die Concentrationen völlig ausgeglichen haben, als Correction in die Berechnung einzuführen; denn man müsste zur Bestimmung derselben entweder warten, bis die Diffusion vollständig vorüber ist, was mindestens einen Tag dauern dürfte — in solch langer Zeit würde sich aber, wie bekannt, die den Oberflächen eigene Potentialdifferenz von selbst erheblich verändern — oder man müsste nach Beendigung des Versuches durch sorgfältiges Schütteln die Concentrationen ausgleichen; hierdurch würden aber die Verhältnisse in der Flüssigkeit und an den Metallflächen so sehr gestört, dass die darnach beobachtete Polarisation absolut nicht maassgebend wäre.

Doch hoffe ich einen anderen Ausweg gefunden zu haben, wie der folgende, mit Zinksulfat angestellte Versuch zeigt. Die Concentration der Lösung war dieselbe wie bei Weber, nämlich 0,312 cm. Der Abstand L der Platten betrug 0,545 cm. Um $8^1/_2$ Uhr Vormittags wurde die luftfreie Flüssigkeit zwischen die sorgsam abgeriebenen Platten eingefüllt und der Apparat waagrecht im Thermostaten aufgestellt. Nachdem zu dem Galvanometerwiderstand von 387 Ohm noch 200 Ohm dazu geschaltet worden, zeigten die beiden Electroden um $8^h\ 45^m$ eine Potentialdifferenz von 1,2 Scalenteilen Ausschlag, um $9^h\ 15^m$ hatte sich die Richtung derselben gewendet, der Galvanometerausschlag betrug jetzt — 3,5 Scalenteile und blieb bis $9^h\ 30^m$ constant. Von $9^h\ 30^m$ bis $11^h\ 30^m$ ging hierauf ein galvanischer Strom von 0,089 Ampère durch das System, und zwar, wie schon oben erwähnt, von der unteren Platte zur oberen. Um $2^h\ 20^m$, also 2 Stunden 50 Minuten, nachdem der primäre Strom geöffnet worden, begann die Bestimmung der electromotorischen Kraft der Diffusionszelle.

In der folgenden Tabelle steht unter t die Zeit von dem Augenblick an gerechnet, da der primäre Strom geöffnet

worden, unter s die auf Bogen corrigierten, am Galvanometer abgelesenen Ausschläge, unter T die Temperatur im Thermostaten, unter $\Delta \log$ die Differenzen der Logarithmen zweier Ausschläge im Abstand von einer halben Stunde, und endlich in der letzten Columne unter k der nach obiger Formel aus $\Delta \log$ berechnete Diffusionscoefficient, wobei der Tag die Zeiteinheit bildet.

t	s	T	t	s	T	$\Delta \log$	k
$2^h\ 50^m$	234,8	18,18°	$3^h\ 20^m$	206	18,18°	0,05683	0,1890
3^h	224,7	18,18°	30	197,1	18,18°	0,05691	0,1893
10	215	18,18°	40	188,9	18,18°	0,05621	0,1869
			50	181,1	18,17°	0,05595	0,1861
			4^h	173,6	18,17°	0,05514	0,1834
			10	166,5	18,17°	0,05482	0,1823
			20	159,7	18,17°	0,05462	0,1816
			30	153,2	18,17°	0,05429	0,1806

Am nächsten Morgen betrug der Galvanometerausschlag + 11 Scalenteile.

Aus diesem Versuch wie aus fast allen späteren ergiebt sich eine continuirliche Abnahme des Diffusionscoefficienten.

Wollen wir aber an der Richtigkeit der Fick'schen Theorie festhalten, so können wir den Grund hierfür nur in einer durch den primären Strom hervorgebrachten störenden Polarisation, welche sich zu der von der Concentrationsdifferenz herrührenden addiert, suchen, mag nun dieselbe auf einer ungleichmässigen Gestaltung der Oberfläche durch das Auflösen bez. Niederschlagen des Metalles oder in einer Occlusion von Gasen beruhen.

Nennen wir nun jene störende Polarisation φ und nehmen wir an, dass der Diffusionscoefficient k während des ganzen Versuches, φ wenigstens während einer Stunde constant sei, so ergiebt sich:

$$\frac{s_1 - \varphi}{s_2 - \varphi} = \frac{s'_1 - \varphi}{s'_2 - \varphi}$$

(s_1 und s'_1, bez. s_2 und s'_2 sind die Galvanometerausschläge im Abstande von $^1/_2$ Stunde), da

$$\frac{s_1 - \varphi}{s_2 - \varphi} = e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k (t_2 - t_1)}$$

$$\frac{s'_1 - \varphi}{s'_2 - \varphi} = e^{-\frac{\pi^2}{L^2} k (t'_2 - t_1')}$$

und

$$t_2 - t_1 = t'_2 - t'_1 ,$$

also

$$\varphi = \frac{(s_2 s'_1 - s_1 s'_2)}{(s_2 - s_1) - (s'_2 - s'_1)} .$$

Ich berechnete nun φ aus dieser Formel für möglichst viele s, welche in bestimmten Zeitabschnitten am Galvanometer abgelesen wurden; so ergab sich:

$$\left.\begin{array}{l} s_1 = s_2{}^{\mathrm{h}}\,50^{\mathrm{m}} = 324{,}8 \\ s_2 = s_3{}^{\mathrm{h}}\,20^{\mathrm{m}} = 206 \\ s'_1 = s_3{}^{\mathrm{h}}\,10^{\mathrm{m}} = 215 \\ s'_2 = s_3{}^{\mathrm{h}}\,40^{\mathrm{m}} = 188{,}9 \end{array}\right\} \varphi_1 = 23{,}7;$$

$$\left.\begin{array}{l} s_3 = s_3{}^{\mathrm{h}} \quad\;\; = 224{,}7 \\ s_4 = s_3{}^{\mathrm{h}}\,30^{\mathrm{m}} = 197{,}1 \\ s'_3 = s_3{}^{\mathrm{h}}\,20^{\mathrm{m}} = 206 \\ s'_4 = s_3{}^{\mathrm{h}}\,50^{\mathrm{m}} = 181{,}1 \end{array}\right\} \varphi_2 = 33{,}3$$

etc.

Die einzelnen Werte von φ schwanken regellos, da bei dieser Berechnung selbstverständlich kleine Beobachtungsfehler schon einen grossen Einfluss haben. Ich nahm daher aus allen das Mittel Φ und zog dies als Correction von den Grössen s ab.

Es ergab sich:

$$\begin{array}{l} \varphi_1 = 23{,}7 \\ \varphi_2 = 33{,}3 \\ \varphi_3 = 35{,}3 \\ \varphi_4 = 35{,}7 \\ \varphi_5 = 17{,}9 \\ \varphi_6 = 17{,}7 \\ \hline \Phi = 27{,}3 \end{array}$$

Durch Anwendung dieser Correction erhielten die Differenzen der Logarithmen und die Diffusionscoefficienten folgende Werte:

$\Delta \log$	k
0,06490	0,2158
0,06541	0,2175
0,06502	0,2162
0,06516	0,2167
0,06470	0,2152
0,06480	0,2155
0,06507	0,2164
0,06521	0,2169
Mittel: 0,06503	0,2163

also

$$k = 0{,}2163 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

oder auch

$$k' = 25{,}32 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

Dieses Correctionsverfahren wendete ich bei allen folgenden Versuchen an.

Während nun die Diffusionscoefficienten, die sich aus verschiedenen Versuchen für die gleiche Salzlösung bei derselben Temperatur ergeben, ohne Anwendung der Correctur um 10 bis 20 Proc. von einander verschieden sind, nähern sie sich durch Berücksichtigung von Φ auf 2 bis 3 Proc.

Einen schlagenden Beweis für die Zulässigkeit dieser Berechnungsweise findet man bei Betrachtung von Taf. I.

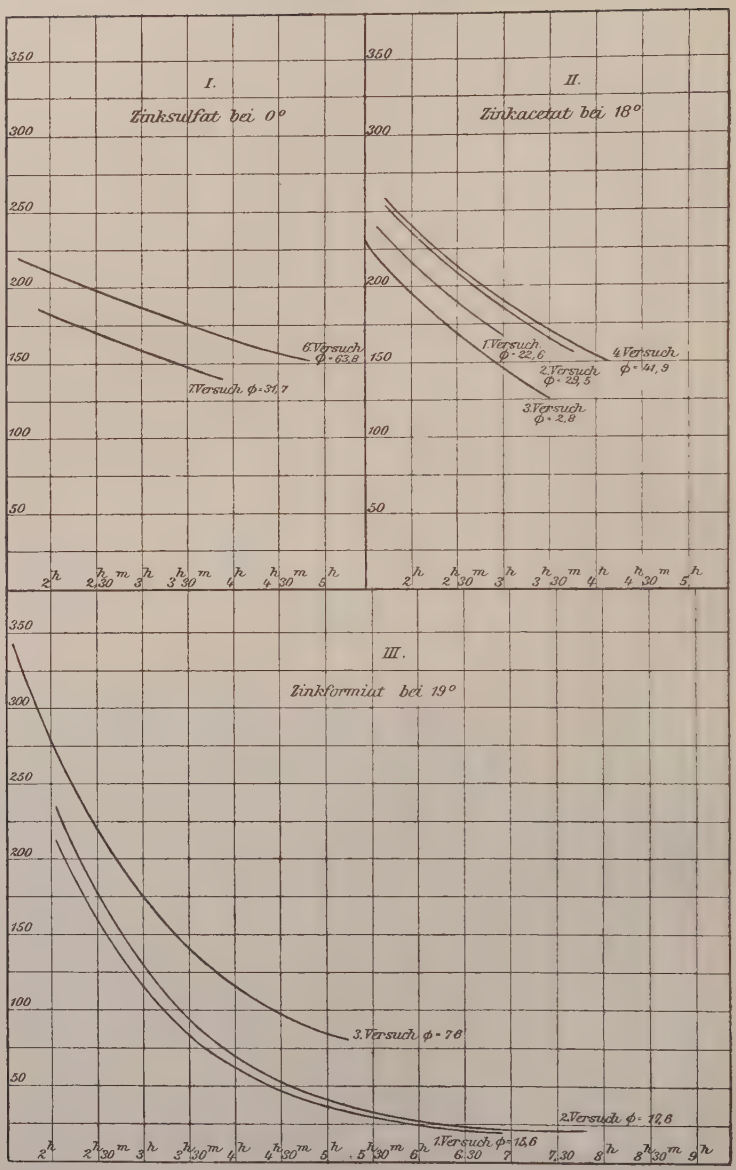
Die Curven stellen die Abnahme der Ausschläge s, also der electromotorischen Kraft, mit der Zeit dar für zwei Versuche, welche mit Zinksulfatlösung von gleicher Concentration bei annähernd gleicher Temperatur angestellt wurden.

Auch die Stärke des primären Stromes war bei beiden beinahe dieselbe. Die Curven laufen zwar so ziemlich parallel, doch sind trotz des gleichen Widerstandes im Stromkreise die derselben Zeit entsprechenden Ausschläge umetwa 30 Scalenteile voneinander verschieden. Der Grund hierfür kann nur in der störenden Polarisation gelegen sein.

Führt man nun die Correction Φ ein, so kommen die beiden Curven beinahe zur Deckung.

Bei allen unter gleichen Verhältnissen verlaufenden Versuchen, wie den auf Taf. II und III verzeichneten, findet man, dass die Curven bei Berücksichtigung von Φ zwar nicht voll-

Tafel I—III.



kommen zusammenfallen, so doch sich auf wenige Scalenteile nähern.

Einen weiteren Beweis liefern die Versuche mit Zinkformiat, welche auf Taf. III dargestellt sind. Infolge des bedeutend grösseren Diffusionscoefficienten kann bei diesem Salz die Diffusion schon nach verhältnismässig kurzer Zeit als beinahe vollendet angesehen werden. Die Beobachtungen wurden 7 bis $7^1/_2$ Stunden fortgesetzt; aus der Zeichnung ergiebt sich, dass sich die Ausschläge den berechneten Werten von Φ, nämlich 15,6 bez. 17,6, asymptotisch nähern, was wohl ein weiterer Beweis für die Notwendigkeit der Correction Φ ist. Eine Beziehung zwischen der Grösse Φ und der vor Beginn des Versuches oder nach beendeter Diffusion beobachteten Polarisation konnte ich in den übrigen Fällen nicht finden, was nach dem oben Erwähnten leicht verständlich ist. Ebensowenig ist Φ abhängig von der Stärke des primären Stromes.

IV. Resultate.

A. Zinksalze.

a) Zinksulfate.

Concentration 0,312.

Die Versuchsanordnung war in allen folgenden Versuchen ebenso wie beim ersten, nur war in einigen Fällen der Widerstand des Galvanometerkreises etwas verschieden.

2. Versuch.

$L = 0{,}545$ cm. $\Phi = 31{,}6$ Scalenteile.

Stärke des primären Stromes = 0,090 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
$1^h\,30^m$	344,5	17,98°	2^h	302,7	17,99°	0,05618	0,06228
40	330,3	17,98°	10^m	289,9	17,99°	0,05666	0,06312
50	316,1	17,98°	20	277,7	17,99°	0,05634	0,06297
			2 30	266,1	18,00°	0,05597	0,06299
			40	254,8	18,00°	0,05605	0,06343
			50	244,1	18,00°	0,05601	0,06375
			3	234,2	18,01°	0,05545	0,06350
			10	224,9	18,01°	0,05421	0,06246
			20	215,8	18,01°	0,05352	0,06207
			30	207,2	18,01°	0,05320	0,06212
				Mittel: $T = 18{,}00°$			0,06287

$$k = \frac{0{,}545^2 \,.\, 0{,}06287 \,.\, 2{,}3025 \,.\, 48}{\pi^2} = 0{,}2091 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = \frac{0{,}545^2 \,.\, 0{,}06287 \,.\, 2{,}3025}{\pi^2 \,.\, 1800} = 24{,}20 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

3. $L = 0{,}545$ cm. $\Phi = 56{,}8$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes 0.090 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1h 35m	334,6	18,01°	2h 5m	295,7	18,01°	0,05368	0,06551
45	320,1	18,01°	15	284,6	18,01°	0,05106	0,06290
55	307,3	18,01°	25	273,7	18,01°	0,05029	0,06255
			35	263,6	18,01°	0,04990	0,06267
			45	253,7	18,01°	0,04991	0,06330
4 5	187,9	18,03°	4 35	167,8	18,03°	0,04914	0,06307
15	180,7	18,03°	45	161,8	18,03°	0,04798	0,06227
25	174	18,03°	55	156,1	18,03°	0,04715	0,06188
			5 05	150,6	18,03°	0,04697	0,06235
			15	145,3	18,04°	0,04671	0.06277
			25	140,3	18,04°	0,04634	0,06306
				$T = 18{,}02°$			0,06294

$$k = 0{,}2093 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \right)$$

$$k' = 24{,}28 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right).$$

4. $L = 0{,}539$ cm. $\Phi = 14{,}1$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes 0,100 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1 30m	142,5	17,58°	2h	124,8	17,56°	0,05760	0,06442
40	136,2	17,58°	10m	119,8	17,56°	0,05572	0,06265
50	130,3	17,58°	20	114,9	17,56°	0,05468	0,06175
			30	110,4	17,56°	0,05324	0,06052
			40	106,2	17,56°	0,05234	0,05981
			50	101,9	17,56°	0,05215	0,05997
			3	97,9	17,56°	0,05219	0,06039
			10	94	17,56°	0,05299	0,06171
			20	90,2	17,56°	0,05296	0,06211
			30	86,6	17,56°	0,05326	0,06290
			40	83,1	17,56°	0,05353	0,06370
			50	79,9	17,55°	0,05266	0,06315
			4	77,1	17,55°	0,05047	0,06100
				$T = 17{,}61°$			0,06185

$$k = 0{,}2012 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 23{,}29 \cdot 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

5. $L = 0{,}539$ cm. $\Phi = 0{,}8$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes 0,11 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1h55m	124,4	17,75°	2h25m	107,5	17,75°	0,06341	0,06386
2 5	118,3	17,75°	35	102,7	17,75°	0,06141	0,06187
15	113	17,75°	45	97,9	17,75°	0,06230	0,06277
			55	93,1	17,74°	0,06246	0,06296
			3 5	89	17,74°	0,06218	0,06270
			15	84,8	17,74°	0,06238	0,06294
			25	80,7	17,73°	0,06208	0,06265
			35	77,1	17,73°	0,06234	0,06295
					$T = 17{,}74°$		0,06284

$$k = 0{,}2044 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 23{,}66 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

6. $L = 0{,}545$ cm. $\Phi = 63{,}8$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,091 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1h40m	218,5	− 0,06°	2h10m	206,4	− 0,03°	0,02474	0,03537
50	214,3	− 0,06°	20	202,5	− 0,03°	0,02459	0,03546
2	210,2	− 0,06°	30	198,7	− 0,01°	0,02443	0,03553
			40	195,2	− 0,01°	0,02423	0,03552
			50	191,6	− 0,01°	0,02403	0,03555
			3	188,1	− 0,01°	0,02381	0,03554
			10	184,8	0°	0,02378	0,03581
			20	181,6	0°	0,02328	0,03538
			30	178,5	0°	0,02275	0,03491
			40	175,5	+ 0,01°	0,02242	0,03474
			50	172,5	+ 0,01°	0,02233	0,03492
			4	169,6	+ 0,01°	0,02221	0,03507
			10	166,8	+ 0,01°	0,02208	0,03521
			20	164	+ 0,01°	0,02195	0,03536
			30	161,3	+ 0,02°	0,02180	0,03549
					$T = 0°$		0,03526

$$k = 0{,}1173 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 13{,}57 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

7. $L = 0{,}545$ cm. $\Phi = 31{,}7$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,0896 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
2h 10m	178,4	− 0,20°	2h 40m	166,7	− 0,21°	0,02945	0,03610
20	174,3	− 0,20°	50	163,1	− 0,21°	0,02885	0,03491
30	170,5	− 0,20°	3	159,5	− 0,21°	0,02923	0,03586
			10	156,1	− 0,22°	0,02854	0,03551
			20	152,7	− 0,22°	0,02861	0,03581
			30	149,4	− 0,22°	0,02814	0,03575
			40	146,2	− 0,22°	0,02845	0,03601
			50	143,2	− 0,22°	0,02790	0,03552
					$T = -0{,}21°$		0,03568

$$k = 0{,}1187 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 13{,}73 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

Nimmt man daher aus den bei gleicher Temperatur mit Zinksulfatlösung von der Concentration 0,312 (g/cm²) angestellten Versuchen das Mittel, so ergiebt sich für

$T =$	$k =$	oder $k' =$
18,18°	0,2163	25,32
18,00	0,2091	24,20
18,02	0,2093	24,28
17,61	0,2021	23,29
17,74	0,2044	23,66
17,91°	0,2082	24,15 . 10−7

ferner:

0°	0,1137	13,57
− 0,21	0,1187	13,73
für $T = -0{,}10°$	$k = 0{,}1162$	$k' = 13{,}65 \,.\, 10^{-7}$

Hieraus ergiebt sich der Temperaturcoefficient

$$\vartheta = 0{,}0427.$$

b) Zinksulfat-Normallösung.

1. $L = 0{,}538$ cm. $\Phi = 3{,}1$ Scalenteile.

Stärke des primären Stromes = 0,115 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1 h 40 m	203,1	14,76°	2 h 10 m	172,0	14,75°	0,07218	0,07340
45	197,6	14,76°	15	167,4	14,75°	0,07203	0,07328
50	192,1	14,76°	20	162,9	14,75°	0,07161	0,07288
55	186,8	14,76°	25	158,6	14,75°	0,07108	0,07238
2	181,6	14,76°	30	154,2	14,75°	0,07104	0,07238
5	176,8	14,76°	35	150,0	14,75°	0,07139	0,07278
			40	145,8	14,74°	0,07177	0,07321
			45	141,9	14,74°	0,07178	0,07325
			50	138,3	14,74°	0,07110	0,07260
			55	134,8	14,74°	0,07061	0,07214
					$T = 14{,}75°$		0,07283

$$k = 0{,}2360 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 27{,}32 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

2. $L = 0{,}538$ cm. $\Phi = 4{,}5$ Scalenteile.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1 h 40 m	163,5	14,80°	2 h 10 m	138,2	14,80°	0,07301	0,07527
50	154,0	14,80°	20	130,7	14,80°	0,07124	0,07358
2	145,9	14,80°	30	124,2	14,80°	0,06994	0,07236
			40	118,0	14,79°	0,06863	0,07113
			50	111,8	14,79°	0,06784	0,07046
			3	106,2	14,79°	0,06800	0,07077
			10	100,4	14,78°	0,07015	0,07318
			20	95,0	14,78°	0,07026	0,07395
			30	90,3	14,78°	0,07043	0,07383
			40	86,0	14,78°	0,06723	0,07066
					$T = 14{,}79°$		0,07252

$$k = 0{,}2350 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 27{,}20 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

Nimmt man aus diesen beiden Versuchen das Mittel, so ergibt sich für Normal-Zinksulfatlösung für

$$T = \frac{\begin{cases}14{,}75\\14{,}79\end{cases}}{14{,}77}, \quad k = \frac{\begin{cases}0{,}2360\\0{,}2350\end{cases}}{0{,}2355\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)}, \quad k' = \frac{\begin{cases}27{,}32\\27{,}20\end{cases}}{27{,}26.10^{-7}\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right)}.$$

Daraus folgt analog den Beobachtungen von Weber, Schuhmeister u. a. eine Zunahme des Diffusionscoefficienten von Zinksulfat bei Abnahme der Concentration.

c) Zinkacetat. Doppelnormallösung (d. h. 2 g-Aeq. auf den Liter).
1. $L = 0{,}545$ cm. $\Phi = 22{,}6$ Scalenteile
Stärke des primären Stromes = 0,091 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
$1^h\ 40^m$	239,8	17,95°	$2^h\ 10^m$	210	18,02°	0,05743	0,06309
50	229	17,95°	20	201	18,02°	0,05664	0,06332
2	219,2	18,00°	30	192,3	18,02°	0,05686	0,06390
			2 40	184,3	18,01°	0,05669	0,06406
			50	176,8	18,00°	0,05572	0,06331
					$T = 17{,}99°$		0,06354

$$k = 0{,}2113\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 24{,}46\ .\ 10^{-7}\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

Bei den beiden folgenden Versuchen waren unter die Lösung einige Tropfen Aldehyd gemengt, um zu prüfen, ob dies einen Einfluss auf den ganzen Vorgang hätte, was aber, wie sich aus den Zahlen ergiebt, nicht der Fall war.

2. $L = 0{,}545$ cm. $\Phi = 29{,}3$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,092 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
$1^h\ 55^m$	245	18,04°	$2^h\ 25^m$	216,8	18,03°	0,05311	0,06085
2^h 5	235	18,04°	35	208,2	18,03°	0,05259	0,06062
15	225,6	18,04°	45	200,2	18,03°	0,05188	0,06018
			2 55	192,5	18,02°	0,05163	0,06028
			3 05	185	18,02°	0,05131	0,06032
			15	177,7	18,02°	0,05177	0,06131
			3 25	171,1	18,02°	0,05118	0,06104
			35	164,6	18,01°	0,05074	0,06099
					$T = 18{,}03$		0,06070

$$k = 0{,}2019 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 23{,}37 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

3. $L = 0{,}545$ cm. $\Phi = 2{,}8$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,093 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1h 50m	208,2	18,00°	2h 20m	179,8	17,99°	0,06369	0,06463
2	197,9	18,00°	30	171,1	17,99°	0,06320	0,06418
10	188,4	18,00°	40	163	17,99°	0,06289	0,06392
			50	155,4	17,98°	0,06334	0,06442
			3	148	17,98°	0,06299	0,06411
			10	140,9	17,98°	0,06328	0,06447
			20	134,4	17,97°	0,06305	0,06429
			30	128,3	17,96°	0,06203	0,06383
					$T = 17{,}98°$		0,06423

$$k = 0{,}2136 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 24{,}72 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

4. $L = 0{,}545$ cm. $\Phi = 41{,}9$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,093 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1h 40m	264,6	18,13°	2h 10m	234,3	18,13°	0,05282	0,06351
50	253,7	18,13°	20	225,1	18,13°	0,05194	0,06300
2	243,7	18,13°	30	216,7	18,13°	0,05100	0,06238
			2 40	208,4	18,13°	0,05087	0,06280
			50	200,4	18,13°	0,05048	0,06290
			3	192,9	18,13°	0,05053	0,06356
			3 10	185,9	18,12°	0,04962	0,06305
			20	178,8	18,12°	0,04953	0,06363
			30	172,1	18,12°	0,04955	0,06437
			40	166,1	18,12°	0,04891	0,06424
			50	160,2	18,12°	0,04771	0,06342
			4	154,6	18,12°	0,04657	0,06269
					$T = 18{,}13°$		0,06330

$$k = 0{,}2105 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 24{,}37 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

5. $L = 0{,}550$ cm. $\Phi = 30{,}4$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,081 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1h 55m	272,4	18,12°	2h 25m	240,4	18,12°	0,05428	0,06160
2 05	261,2	18,12°	35	230,2	18,12°	0,05486	0,06264
15	250,7	18,12°	45	220,6	18,12°	0,05554	0,06380
			2 55	211,7	18,12°	0,05521	0,06382
			3 05	203,4	18,12°	0,05376	0,06255
			15	195,6	18,12°	0,05224	0,06120
			3 25	188,4	18,11°	0,05087	0,05974
			35	181	18,11°	0,05067	0,06122
					$T = 18{,}12°$		0,06207

$$k = 0{,}2102 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 24{,}33 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

6. $L = 0{,}550$ cm. $\Phi = 6{,}7$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,096 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1h 40m	260	0,07°	2h 10m	240,3	0,02°	0,03422	0,03517
50	253,3	0,07°	20	234,1	0,02°	0,03424	0,03520
2	246,8	0,07°	30	227,9	0,02°	0,03461	0,03560
			2 40	221,9	0,02°	0,03459	0,03563
			50	216,3	0,01°	0,03434	0,03540
			3	210,7	0,01°	0,03408	0,03516
			3 10	205,5	0,01°	0,03335	0,03442
					$T = 0{,}03°$		0,03523

$$k = 0{,}1193 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 13{,}81 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

7. $L = 0{,}550$ cm. $\Phi = 5{,}4$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,097 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
2h	124,5	0,07°	2h 30m	115,2	0,05°	0,03372	0,03531
10m	121,3	0,07°	40	112,2	0,05°	0,03387	0,03551
20	118,2	0,07°	50	109,4	0,05°	0,03360	0,03528
			3	106,6	0,02°	0,03369	0,03542
			10	103,9	0,02°	0,03344	0,03513
			20	101,3	0,02°	0,03341	0,03521
			30	98,7	0,02°	0,03344	0,03530
			40	96,2	0,02°	0,03330	0,03535
			50	93,8	0,02°	0,03341	0,03537
			4	91,4	0,02°	0,03337	0,03538
			10	89,1	0,02°	0,03330	0,03536
			20	86,9	0,02°	0,03318	0,03529
			30	84,7	0,02°	0,03307	0,03523
					$T = 0{,}04°$		0,03532

$$k = 0{,}1196 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 13{,}85 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

Nimmt man daher das Mittel aus den mit Zinkacetat-Doppelnormallösung bei gleicher Temperatur angestellten Versuchen, so ergiebt sich:

17,99°	0,2113	$24{,}46 \cdot 10^{-7}$
18,03°	0,2019	$23{,}37 \cdot 10^{-7}$
17,98°	0,2136	$24{,}72 \cdot 10^{-7}$
18,13°	0,2105	$24{,}37 \cdot 10^{-7}$
18,12°	0,2102	$24{,}33 \cdot 10^{-7}$
für $T = 18{,}05°$	$k = 0{,}2095 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}$	$k' = 24{,}25 \cdot 10^{-7} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$

ferner

0,03°	0,1193	$13{,}81 \cdot 10^{-7}$
0,04°	0,1196	$13{,}85 \cdot 10^{-7}$
für $T = 0{,}035°$	$k = 0{,}11945$	$k' = 13{,}83 \cdot 10^{-7}$

Daraus ergibt der Temperaturcoefficient:

$$\vartheta = 0{,}0418.$$

Dieser Wert stimmt so ziemlich mit dem für Zinksulfat überein.

d) Zinkformiat. $^1/_2$-Normallösung, d. h. $^1/_2$ g-Aeq. auf den Liter.

Obwohl der Diffusionsverlauf ziemlich lange Zeit, nämlich 6—7 Stunden nach dem Oeffnen des primären Stromes, beobachtet wurde, so konnte doch nicht die ganze Curve zur Berechnung von k benutzt werden, da bei den späteren Ablesungen die electromotorische Kraft der Concentrationskette infolge des grossen Diffusionscoefficienten von Zinkformat sehr klein war, und daher kleine Schwankungen von Φ die Berechnung von k unmöglich machten.

1. $L = 0{,}51$ cm. $\Phi = 15{,}6$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,05 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
2 h 5 m	215,8	19,01°	2 h 35 m	153,8	19,01°	0,14709	0,16095
15	193,3	19,01°	45	137,4	19,01°	0,14833	0,16404
25	172,4	19,01°	55	123,1	19,01°	0,14594	0,16394
			3 5	110,4	19,02°	0,14399	0,16370
			15	99,3	19,02°	0,14095	0,16292
			25	89,7	19,02°	0,13747	0,16159
			35	80,9	19,02°	0,13502	0,16190
					$T = 19{,}01°$		0,16272

$$k = 0{,}4739 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 54{,}85 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right).$$

2. $L = 0{,}51$ cm. $\Phi = 17{,}6$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,05 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
2 h 5 m	237,7	19,04°	2 h 35 m	170,1	19,06°	0,14533	0,15955
15	212,4	19,04°	45	152,8	19,06°	0,14303	0,15861
25	189,5	19,04°	55	137,4	19,06°	0,13962	0,15682
			3 5	123,6	19,07°	0,13868	0,15796
			15	111,1	19,07°	0,13762	0,16017
			25	100,8	19,08°	0,13453	0,15834
					$T = 19{,}06°$		0,15858

$$k = 0{,}4618 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 53{,}45 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

3. $L = 0{,}51$ cm. $\Phi = 76$.
Stärke des primären Stromes = 0,04 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1 h 35 m	338,3	19,04°	2 h 5 m	258,8	19,04°	0,11635	0,15682
45	308,8	19,04°	15	238,0	19,04°	0,11310	0,15746
55	282,2	19,04°	25	219,2	19,04°	0,10972	0,15835
			35	202,5	19,03°	0,10653	0,15989
					$T = 19{,}04°$		0,15813

$$k = 0{,}4605 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 53{,}31 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

Als Mittel ergiebt sich daher für die drei letzten Resultate:

19,01°	0,4739	$54{,}85 \,.\, 10^{-7}$
19,06°	0,4618	$53{,}45 \,.\, 10^{-7}$
19,04°	0,4605	$53{,}31 \,.\, 10^{-7}$

für $T = 19{,}04°$ $\quad k = 0{,}4654 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$ oder $k' = 53{,}87 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right)$.

Vergleicht man diesen Diffusionscoefficienten mit den für Zinkacetat bestimmten, so ergiebt sich daraus eine starke Abnahme der Diffusionscoefficienten mit Zunahme des Kohlenstoffgehaltes der homologen Säuren. Das Gleiche findet man nach den Bestimmungen Scheffer's bei Natriumacetat und Natriumformiat.

Leider konnte ich Zinkproprionat nicht erhalten, um auch hiermit Versuche anzustellen. Zinkbutyrat dagegen ist zu wenig in Wasser löslich.

Weitere Versuche mit Zinknitrat und Zinkchlorid ergaben, dass die Methode auf diese Salze nicht anwendbar sei, da nicht unbedeutende Mengen von Quecksilber durch dieselben aufgelöst werden und auch Gasentwickelung beim Durchleiten des primären Stromes kaum zu vermeiden ist.

B. Cadmiumsulfat-Doppelnormallösung
(d. h. 2 Grammäquivalente oder 1 Grammmolecül auf den Liter).

Die Cadmiumplatten, welche aus reinstem galvanisch reduciertem Metall gegossen und, um mehr Festigkeit zu bekommen, auf 3 mm starkes Kupferblech aufgelöthet waren, hatten einen Radius von 4,5 cm und eine Dicke von 2 mm. (Innerer Radius des Glasringes 3,9 cm.)

Bei Versuch 1 und 2 waren sie poliert, aber unamalgamiert, bei Versuch 5 stark, bei 4 sehr schwach amalgamirt.

1. $L = 0{,}525$ cm. $\Phi = 42{,}5$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,029 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
1 h 30 m	250,7	18,95°	2 h	216,4	18,96°	0,06389	0,07818
40	238,8	18,95°	10 m	206,8	18,96°	0,06230	0,07706
50	227,4	18,95°	20	197,1	18,96°	0,06210	0,07773
			30	188,2	18,97°	0,06064	0,07684
			40	179,6	18,97°	0,06124	0,07860
			50	171,1	18,97°	0,05992	0,07795
			3	164,4	18,99°	0,05872	0,07746
			10	157,1	18,99°	0,05813	0,07786
					$T = 18{,}97°$		0,07771

$$k = 0{,}2398 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 27{,}76 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

2. $L = 0{,}525$ cm. $\Phi = 0$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,030 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
2 h 35 m	324,6	19,15°	3 h 5 m	269,6	19,16°	0,08063	—
45	305,7	19,15°	15	253,4	19,16°	0,08149	—
55	287,2	19,15°	25	238,8	19,16°	0,08015	—
					$T = 19{,}16°$	0,08076	

$$k = 0{,}2492 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 28{,}85 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

3. $L = 0{,}525$ cm. $\Phi = 70{,}3$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,031 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
4 h 30 m	115,2	19,10°	5 h	107,4	19,10°	0,03045	0,08288
40	112,4	19,10°	10 m	105,1	19,10°	0,02917	0,08270
50	109,8	19,10°	20	103,0	19,10°	0,02776	0,08205
			30	101,0	19,10°	0,02668	0,08223
			40	99,2	19,10°	0,02509	0,08068
			50	97,6	19,10°	0,02339	0,07839
			6	95,9	19,11°	0,02250	0,07890
			10	94,5	19,11°	0,02108	0,07708
			20	93,0	19,11°	0,02097	0,08013
			30	91,6	19,12°	0,01992	0,07986
					$T = 19{,}10°$		0,08049

$$k = 0{,}2484 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 28{,}75 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

4. $L = 0{,}55$ cm. $\Phi = 109{,}7$ Scalenteile.
Stärke des primären Stromes = 0,030 Amp.

t	s	T	t	s	T	Δ log	corr. Δ log
2 h 30 m	255,3	18,92°	3 h	231,4	18,92°	0,04269	0,07408
40	246,6	18,92°	10 m	224,5	18,92°	0,04077	0,07253
50	238,8	18,92°	20	218,0	18,92°	0,03957	0,07214
			30	211,8	18,92°	0,03843	0,07187
			40	206,0	18,92°	0,03735	0,07167
			50	200,6	18,02°	0,03613	0,07119
			4	195,3	18,92°	0,03523	0,07136
			10	190,2	18,92°	0,03466	0,07225
			20	185,4	18,92°	0,03422	0,07344
			30	180,9	18,93°	0,03326	0,07358
			40	176,8	18,93°	0,03173	0,07237
					$T = 18{,}92°$		0,07241

$$k = 0{,}2452 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}}\right)$$

$$k' = 28{,}39 \,.\, 10^{-7} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right).$$

Als mittlerer Wert ergibt sich also für den Diffusionscoefficienten von 2-Normal-Cadmiumsulfatlösung:

18,97°	0,2398	$27{,}76 \cdot 10^{-7}$
19,16°	0,2492	$28{,}85 \cdot 10^{-7}$
19,11°	0,2484	$28{,}75 \cdot 10^{-7}$
18,92°	0,2452	$28{,}39 \cdot 10^{-7}$
für $T = 19{,}04°$	$k = 0{,}2456$	$k' = 28{,}44 \cdot 10^{-7}$

C. Versuche mit Blei, Silber und Zinn.

1. Blei mit Bleiacetat-Doppeltnormallösung.

Die Versuche mit diesem Metalle ergaben Resultate, welche um den 10fachen Betrag voneinander verschieden und daher absolut unbrauchbar sind.

Die Platten waren aus reinstem Blei angefertigt, welches mir von der Accumulatorenfabrik in Hagen aufs freundlichste überlassen wurde, wofür ich hiemit meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Es gelang mir zwar, indem ich den gefüllten Apparat ungefähr einen halben Tag kurz geschlossen stehen liess, die Anfangspolarisation sehr zu vermindern. Wenn gleichwohl die Versuche unbrauchbar sind, so ist dies nach den Beobachtungen Salomon's[1]) begreiflich, der bei der Untersuchung von Concentrationsketten aus Bleilösungen zwischen Bleielectroden ebenfalls keine Resultate erzielte.

Auch hatte die Anode nach dem Oeffnen des Apparates eine schwarzbraune Farbe, was auf die Bildung von Oxyden durch den primären Strom schliessen lässt.

2. Silber mit Silbernitrat-0,5-Normallösung.

Auf folgende Weise gelang es mir, sehr reine, gleichmässige Silberelectroden herzustellen.

Zwei kreisrunde Platten aus sogenanntem reinstem, 2 mm dickem Silberblech mit einem Radius von 6,5 cm wurden sehr sorgfältig poliert und nach mehrfachem Waschen mit Alkohol und Aether einen Tag lang gleichzeitig in ein und demselben Cyansilberbad mit sehr geringer Stromdichte versilbert, bis sie vollständig fleckenlos weiss erschienen. Nachdem sie herausgenommen und abermals mit Wasser, Alkohol und Aether abgespühlt worden, wurde die zu untersuchende Silbernitratlösung

1) Salomon, Ztschr. f. physik. Chem. **24.** (1) p. 55. 1897.

sofort eingefüllt. Wenn trotz aller Sorgfalt die Versuche keine brauchbaren Resultate lieferten, so ist dies leicht zu erklären; denn mag auch die Anfangspolarisation einen sehr kleinen Werth haben, so verschwindet doch die Homogenität der beiden Platten beim Durchleiten des primären Stromes vollständig, da sich bekanntlich aus Silbernitratlösung das Metall in feinen Kryställchen ausscheidet. Eine krystallinische und eine nahezu amorphe Fläche zeigen aber, in eine gleichmässige Lösung getaucht, selbstverständlich eine nicht unbedeutende Potentialdifferenz. Ausserdem ist diese, wie ich beobachtete, äusserst variabel (sie verändert sich oft in einer Stunde um 50 Procent), sodass eine Berechnung von Φ nach der oben angegebenen Methode ausgeschlossen ist. —

Wie vorauszusehen war, scheiterten meine Versuche mit Nickel und Nickelsulfat daran, dass es wohl unmöglich ist, einigermaassen polarisationsfreie Platten aus diesem Metalle darzustellen, die mit Zinn und Zinnchlorid angestellten dagegen an der nicht zu vermeidenden Gasentwickelung beim Durchleiten des primären Stromes.

Schlusskritik der Weber'schen Methode.

Aus meinen Versuchen ergiebt sich, dass man bei Anwendung der Weber'schen Methode trotz ihrer grossen Vorzüge mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen hat. Leider ist sie daher nur auf ziemlich wenige Fälle beschränkt.

Durch die oben besprochene Correction hoffe ich aber trotzdem brauchbare Werte gefunden zu haben.

Leider sind, soweit mir bekannt, die Diffusionscoefficienten von Zinkacetat, Zinkformiat und Cadmiumsulfat noch nicht bestimmt worden; die von mir für Zinksulfat gefundenen Werthe sind etwas kleiner als die meisten früher beobachteten. Während ich für die Concentration $c = 0{,}312\,(\mathrm{g/cm^2})$, bei der Temperatur $T = 17{,}91^0$ $k = 0{,}2082$ fand, ist nach Weber bei $T = 18{,}4$ für die gleiche Concentration $k = 0{,}2404\,(\mathrm{cm^2/Tag})$, nach Schuhmeister[1]) für $T = 18{,}5$

1) Schuhmeister, Wiener Ber. **2.** (79) p. 603. 1879.

$c = 0{,}17229$, $k = 0{,}2445$,
$c = 0{,}40352$, $k = 0{,}248$,
$c = 0{,}48622$, $k = 0{,}235$,

nach Long[1]) bei $T = 15^0$ für eine $^1/_2$-Normallösung $k = 0{,}269$.

Da bekanntlich alle mechanischen Störungen die Diffusion beschleunigen, so ist der Grund für die verhältnissmässig kleinen Werthe meiner Resultate in der ausserordentlichen Constanz der Temperatur und vollständigen Freiheit von Erschütterungen, die ich durch meine Versuchsanordnung erreichte, zu suchen.

Nach meinen Beobachtungen vermag schon ein äusserst leichter Stoss den ganzen Vorgang zu verändern; nach einer plötzlichen Erschütterung wird die electromotorische Kraft verhältnissmässig zu gross, um dann wieder viel rascher abzunehmen, als es ohne Störung der Fall wäre.

Auch habe ich anfangs bei mehreren Versuchen, bei denen ich auf die Constanz der Temperatur weniger geachtet und kleine Erschütterungen weniger vermieden habe, etwas grössere Werte gefunden.

Geringe Verunreinigungen der Lösung haben keinen merklichen Einfluss auf das Resultat. So zeigte ein Versuch mit ungereinigtem käuflichen Zinksulfat denselben Verlauf wie die mit reiner Substanz. Auch die Anwesenheit von sehr kleinen Luftbläschen scheint den Vorgang nicht zu beeinflussen.

Ist von den zwei Zinkelectroden die eine etwas stärker amalgamiert als die andere und wird eine homogene Lösung dazwischen gefüllt, so zeigt sich, wie auch Des Coudres[2]) gründlicher nachweist, ein Strom, der von der schwach amalgamierten zur stärker amalgamierten geht. Wird nun, wie es bei obigen Versuchen der Fall war, von der unteren Platte zur oberen ein galvanischer Strom durch die Lösung geleitet, so transportiert dieser Zink von der Anode zur Kathode; diese wird dadurch auf der Oberfläche an Zink reicher, während jene daran ärmer wird. Da hierdurch ein Unterschied in der Concentration der beiden die Lösung berührenden Amalgamflächen und deshalb ein Strom von der oberen Platte zur unteren entsteht, so könnte daraus vielleicht die störende

1) Long, Wied. Ann. **9.** p. 613. 1880.
2) Des Coudres, Wied. Ann. **52.** p. 191. 1894.

Polarisation Φ erklärt werden. Mit der Zeit gleicht sich diese verschiedene Concentration des Amalgams aus, indem das überschüssige Quecksilber in das Innere des Metalles eindringt.

Daher ist nach Verlauf eines Tages die Potentialdifferenz grösstenteils verschwunden. Doch ist die Ursache von Φ sicherlich nicht allein hierin zu suchen.

Obige Versuche führte ich im physikalischen Institute der Universität zu München aus und gestatte mir daher zum Schluss auch an dieser Stelle den Herren Professoren E. v. Lommel und L. Graetz, sowie Hrn. Dr. Fomm für ihre aufs liebenswürdigste erteilten wertvollen Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

München, Physik. Institut der Universität.